

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/008542

21. 6. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 2月 4日

出願番号
Application Number: 特願2004-028635

[ST. 10/C]: [JP 2004-028635]

出願人
Applicant(s): 住友金属工業株式会社

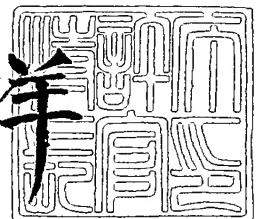
RECEIVED	
12 AUG 2004	
WIPO	PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2004-3067647

【書類名】 特許願
【整理番号】 0400024
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C22C 38/00
C22C 38/14

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内
【氏名】 大村 朋彦

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内
【氏名】 櫛田 隆弘

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内
【氏名】 沼田 光裕

【特許出願人】
【識別番号】 000002118
【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100104444
【弁理士】
【氏名又は名称】 上羽 秀敏

【選任した代理人】
【識別番号】 100123906
【弁理士】
【氏名又は名称】 竹添 忠

【選任した代理人】
【識別番号】 100124350
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊東 美穂

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 165170
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

質量%で、C：0.03～0.15%、Si：0.05～1.0%、Mn：0.5～1.6%、P：0.015%以下、S：0.004%以下、O（酸素）：0.01%以下、N：0.007%以下、Sol. Al：0.01～0.1%、Ti：0.024%以下、Ca：0.0003～0.02%を含有し、残部はFe及び不純物からなるラインパイプ用鋼材であって、

前記ラインパイプ用鋼材中に介在物として存在するTiNの大きさが30 μ m以下であることを特徴とする耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のラインパイプ用鋼材であってさらに、Cu：0.1～0.4%、Ni：0.1～0.3%のうちの1種以上を含有することを特徴とする耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載のラインパイプ用鋼材であってさらに、Cr：0.01～1.0%、Mo：0.01～1.0%、V：0.01～0.3%、B：0.0001～0.001%、Nb：0.003～0.1%のうちの1種以上を含有することを特徴とする耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材。

【請求項 4】

請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載のラインパイプ用鋼材を用いて製造されるラインパイプ。

【書類名】明細書

【発明の名称】耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材及びその鋼材を用いて製造されるラインパイプ

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラインパイプ用鋼材及びその鋼材を用いて製造されるラインパイプに関し、さらに詳しくは、耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材及びその鋼材を用いて製造されるラインパイプに関する。

【背景技術】

【0002】

近年生産される原油や天然ガスは、湿潤な硫化水素 (H_2S) を含む。そのため、原油や天然ガスを掘削するために使用される油井管や、掘削された原油や天然ガスを搬送するラインパイプでは、硫化水素に起因した水素脆化が問題となる。水素脆化には、静的な外部応力下で鋼材に生じる硫化水素割れ (Sulfide Stress Cracking: 以下、SSCと称する) と、外部応力のない状態で鋼材に生じる水素誘起割れ (Hydrogen Induced Cracking: 以下、HICと称する) とがある。

【0003】

油井管は、その端部がネジ継手構造になっている。複数の油井管はネジ継手構造により互いに連結され、油井又はガス井の鉛直方向に組み立てられる。このとき、油井管には自重による引張応力が掛かる。そのため、油井管は特に、耐SSC性を要求される。近年の油井の高深度化に伴い、油井管はさらなる耐SSC性を要求されている。耐SSC性を改善するための対策としては、鋼の清浄化、鋼材組織のマルテンサイト比率の拡大、鋼材組織の微細化等がある。

【0004】

一方、複数のラインパイプは、溶接により互いに連結され、原則として水平方向に組み立てられる。そのため、ラインパイプには、油井管のように静的な応力が掛からない。よって、ラインパイプは耐HIC性を要求される。

【0005】

HICは、圧延により延伸したMnSと母材との界面に集積した侵入水素が分子状水素になるときのガス圧により発生すると考えられる。そこで、ラインパイプの耐HIC性の向上を目的として、従来より以下の2つの耐HIC対策 (第1及び第2の耐HIC対策) が講じられている。これらの耐HIC対策は多数報告されており、たとえば、下記特許文献1～4等で報告されている。

【0006】

第1の耐HIC対策は、鋼の水素脆化に対する抵抗性を向上させるものである。具体的には以下に示す対策である。

(1) 鋼を高純度化及び高清浄化する。具体的には、製鋼段階でSをできるだけ低減することにより、鋼中のMnSの量を低減する。

(2) マクロ中心偏析を低減する。

(3) Caを添加することにより、硫化物系介在物 (A系介在物) の形態を制御する。具体的には、Ca処理により、硫化物系介在物の形態をMnSから熱間圧延時に延伸しにくいCaSにする。

(4) 制御圧延及び圧延後の加速冷却により組織を制御する。具体的には、鋼管用原板を圧延するときに制御圧延及び加速冷却を適用する。これにより原板の金属組織を均一にでき、水素脆化に対する抵抗を増大できる。

(5) 鋼中のMn偏析及びP偏析を低減する。

(6) 鋼中のアルミナ等のB系介在物を低減する。

【0007】

これらの第1の耐HIC対策を施したラインパイプ用鋼材の具体的な製造方法は、多数報告されており、たとえば、特許文献5及び6に報告されている。

【0008】

第2の耐HIC対策は、鋼中への水素の侵入を防止するものである。具体的には以下に示す対策である。

(7) Cuを添加することにより、湿潤硫化水素環境における鋼中への水素の侵入を防止する。

(8) インヒビター（腐食抑制剤）を添加する、又は皮膜処理を施すことにより、鋼中への水素の侵入を防止する。

【0009】

しかしながら、上述した周知の耐HIC対策を施したラインパイプにも、依然としてHICが発生する。そのため、耐HIC性のさらなる改善が試みられている。

【0010】

【特許文献1】特開平6-271974号公報（段落番号0005）

【特許文献2】特開平6-220577号公報（段落番号0004）

【特許文献3】特開平6-271976号公報（段落番号0004）

【特許文献4】特開平9-324216号公報（段落番号0004～0007）

【特許文献5】特開2003-13175号公報

【特許文献6】特開2000-160245号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、より一層の耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材及びその鋼材を用いて製造されるラインパイプを提供することである。具体的には、割れ面積率（Crack Area Ratio）が3%以下であるラインパイプ用鋼材及びその鋼材を用いて製造されるラインパイプを提供することである。

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

【0012】

本発明者らは、周知の耐HIC対策を施したラインパイプ用鋼材に発生したHICの起点を調査した結果、TiNがHICの起点になっていることを新たに見出した。

【0013】

TiNがHICの起点になるのであれば、TiNを鋼中に生成させないようにすればよい。つまり、Tiを鋼に添加しなければよい。しかしながら、Tiは、靱性を低下させる元素である鋼中のNをTiNとして固定し、鋼の靱性を改善する効果を有するため、通常は添加される。そこで、発明者らは、TiNを生成させないようにするのではなく、TiNを小さくすることで、耐HIC性を向上できるのではないかと考え、そのことを確認した。TiNの大きさの異なる複数の鋼材を用いて割れ面積率CARを求めた結果を用いて、TiNを小さくすれば耐HIC性が向上することを以下に詳細に説明する。

【0014】

図1は、HIC試験を実施して求めた、鋼中のTiNの大きさに対する割れ面積率CARを示す図である。ここで、割れ面積率CARとは、式（1）により求められる。一般的に、ラインパイプ用鋼材では、割れ面積率CARが小さいほど、耐HIC性に優れているとされる。

【0015】

割れ面積率CAR＝試験片に発生したHICの面積／試験片の面積 （1）

【0016】

しかしながら、周知の耐HIC対策を施したラインパイプ用鋼材において、割れ面積率CARをどの程度にすれば、耐HIC性がさらに改善されるかということについては必ずしも明確ではなかった。そこで本発明者らは、割れ面積率CARを3%以下にするという従来よりも厳しい基準を満たすことを目標とした。

【0017】

表1は図1の供試材の組成を示す。表1に示すとおり、ほぼ同じ組成を有する供試材X

1～X 4をそれぞれ1 8 0 k g 溶製し、1 2 5 0℃に加熱して熱間鍛造した後、焼入焼戻処理により、各鋼材の降伏強度をほぼ6 5 k s i に調整した。このとき、表 1 に示すように、溶製時におけるスラグ中のC a 添加量と、C a O / A l₂ O₃ 値と、鑄造時の冷却速度とを供試材 X 1～X 4 ごとに变化させた。供試材ごとにT i Nの大きさを変えるためである。

【0 0 1 8】

【表 1】

鋼	組成（残部Fe及び不可避免の不純物 単位は重量%）										製造条件		
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Ti	N	O	Ca添加量 (kg/ton)	スラグ組成 (CaO/Al ₂ O ₃)	冷却速度 (°C/分)
X1	0.06	0.19	1.06	0.006	0.0019	0.041	0.006	0.015	0.0041	0.0036	0.24	0.9	200
X2	0.05	0.24	1.25	0.008	0.0034	0.015	0.016	0.016	0.0034	0.0042	0.35	1.4	240
X3	0.04	0.17	1.25	0.008	0.0026	0.021	0.003	0.016	0.0036	0.0043	0.21	1.3	250
X4	0.06	0.19	1.09	0.009	0.0031	0.048	0.008	0.015	0.0034	0.0041	0.22	1.3	50

【0 0 1 9】

製造した各供試材 X 1～X 4 から厚さ1 0 mm、幅2 0 mm、長さ1 0 0 mmの試験片を5つ加工し、各試験片の表面に表出したT i Nの大きさを測定した。具体的には、試験片の表面のうち、鍛造方向にほぼ平行な表面上の1 mm² の領域を5視野観察した。観察には、倍率を1 0 0 倍に設定したS E M（走査型電子顕微鏡）を用いた。観察したそれぞれの視野でT i Nを大きいものから1 0 個選択し、選択したT i Nの長径を測定した。このとき、図 2 に示すように、T i Nと母材との界面上の異なる2 点を結ぶ直線のうち、最大のものをT i Nの長径とした。T i Nの大きさは、測定した長径の平均値（5 0 個のT i Nの長径の平均値）とした。また、T i NはE D X（エネルギー分散型X線マイクロアナライザ）により同定した。

【0 0 2 0】

T i Nの大きさを測定後、H I C試験を実施した。H I C試験では、1 a t mの硫化水素を飽和させた2 5℃の0. 5 %酢酸+5 %食塩水中に各試験片を9 6時間浸漬した。浸漬後、各試験片中に発生したH I Cを超音波探傷法により測定し、式（1）に基づいて割れ面積率C A Rを求めた。

【0 0 2 1】

H I C試験の結果から、T i Nが小さい程、割れ面積率C A Rは減少することが判明した。特に、T i Nの大きさが3 0 μ m以下の場合、割れ面積率C A Rが3 %以下であることが判明した。よって、ラインパイプ用鋼材中のT i Nを小さくすれば、耐H I C性が向上すると考えられる。特にT i Nの大きさを3 0 μ m以下にすることで、耐H I C性に優れているとされるラインパイプ用鋼材を得られると考えられる。

【0 0 2 2】

そこで、発明者らは、これらの知見に基づいて以下の本発明を完成させた。

【0 0 2 3】

本発明による耐H I C性に優れたラインパイプ用鋼材は、質量%で、C：0. 0 3～0. 1 5 %、S i：0. 0 5～1. 0 %、M n：0. 5～1. 6 %、P：0. 0 1 5 %以下、S：0. 0 0 4 %以下、O（酸素）：0. 0 1 %以下、N：0. 0 0 7 %以下、S o l . A l（酸可溶A l：鋼中に固溶したA l）：0. 0 1～0. 1 %、T i：0. 0 2 4 %以下、C a：0. 0 0 0 3～0. 0 2 %を含有し、残部はF e 及び不純物からなり、鋼材中に介在物として存在するT i Nの大きさが3 0 μ m以下である。

【0 0 2 4】

ここで、T i NはT i とNの含有比率が1：1である必要はなく、好ましくは、T i N



は重量%でTiを50%以上含有する。また、TiNはTi及びNの他に、C、Nb、V、Cr、Mo等を含有してもよい。なお、TiNはEDX等の成分分析法を用いることにより同定できる。

【0025】

また、ここでいうTiNの大きさは、以下の方法で求めることができる。まず、ラインパイプ用鋼材の圧延方向（又は鍛造方向）にほぼ平行な断面上の 1mm^2 の領域を5視野観察する。観察には倍率を100倍に設定したSEMを用いる。観察したそれぞれの視野ごとに、表出しているTiNを大きいものから10個選定する。選定されたTiNの長径を測定し、測定した長径の平均値（つまり50個のTiNの長径の平均値）をTiNの大きさとする。なお、長径とは図2に示す通り、TiNと母材との界面上の異なる2点を結ぶ直線のうち、最大のものをいう。

【0026】

好ましくは、本発明によるラインパイプ用鋼材はさらに、Cu:0.1~0.4%、Ni:0.1~0.3%のうちの1種以上を含有する。

【0027】

Cu、Niは鋼中への水素の侵入を阻止する。そのため、これらの元素のうちの1種以上を添加することでラインパイプ用鋼材の耐HIC性を向上できる。

【0028】

好ましくは、本発明によるラインパイプ用鋼材はさらに、Cr:0.01~1.0%、Mo:0.01~1.0%、V:0.01~0.3%、B:0.0001~0.001%、Nb:0.003~0.1%のうちの1種以上を含有する。

【0029】

鋼を強化する元素であるCr、Mo、V、B、Nbのうちの1種以上を添加することで、ラインパイプ用鋼材の強度を高めることができる。なお、これらの元素添加は、TiNの大きさを小さくすることで得られる耐HIC性の効果に影響を及ぼさない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、図面を参照し、本発明の実施の形態を詳しく説明する。図中同一又は相当部分には同一符号を付してその説明は繰り返さない。

【0031】

1. 化学組成

本発明の実施の形態によるラインパイプ用鋼材は、以下の組成を有する。以降、合金元素に関する%は質量%を意味する。

【0032】

C:0.03~0.15%

Cは鋼の強化に有効な元素である。ラインパイプに必要な強度を保持するためにCの含有量の下限を0.03%とする。一方、鋼の溶接低温割れを防止するため、Cの含有量の上限を0.15%とする。複数のラインパイプを接続するとき、ラインパイプは溶接される。このとき、ラインパイプ用鋼材のCの含有量が0.15%を上回ると、溶接部の硬度が上昇し、溶接低温割れが発生しやすくなるからである。ラインパイプの強度の確保及び溶接低温割れ防止を考慮すれば、好ましいCの含有量は0.05~0.13%である。

【0033】


Si:0.05~1.0%

Siは鋼の脱酸に有効な元素であり、Siの含有量を0.05%未満とするとその効果が乏しい。そのため、Siの含有量の下限値を0.05%とする。一方、過剰にSiを添加すると、鋼の靱性が低下する。そのため、Siの含有量の上限を1.0%とする。好ましいSiの含有量は0.1~0.3%である。

【0034】

Mn:0.5~1.6%

Mnは鋼の強化に有効な元素である。ラインパイプに必要な強度を保持するために、M



nの含有量の下限を0.5%とする。一方、Mnを過剰に添加すると、Cと同様に、溶接部の硬度が上昇し、溶接低温割れが発生しやすくなる。よって、Mnの含有量の上限を1.6%とする。好ましいMnの含有量は0.8~1.4%である。

【0035】

P: 0.015%以下

Pは不純物であり、中心偏析を助長し、耐HIC性を劣化させる。そのため、Pの含有量はなるべく低い方が好ましい。したがって、Pの含有量を0.015%以下に制限する。

【0036】

S: 0.004%以下

Sは不純物である。溶鋼中でSの濃度を高めると、TiNを形成するNの含有量を低減する効果があるものの、鋼中でMnSとなり、耐HIC性を低下させる。そのためSの含有量は低い方が好ましい。したがって、Sの含有量は0.004%以下に制限する。好ましくは、0.003%以下に制限する。

【0037】

O: 0.01%以下

Oは不純物であり、鋼の清浄度を下げる。その結果、耐HIC性を低下させる。そのため、Oの含有量は、なるべく低い方が好ましい。したがって、Oの含有量を0.01%以下に制限する。好ましくは0.005%以下に制限する。

【0038】

N: 0.007%以下

Nは不純物であり、鋼に固溶することにより靱性を低下させる。また、TiNとして介在物となる場合も、HICの起点となり、耐HIC性を低下させる。そのため、Nの含有量はなるべく低い方が好ましい。したがって、Nの含有量は0.007%以下に制限する。好ましくは0.005%以下に制限する。

【0039】

Ti: 0.024%以下

TiはNを単独で固溶させずにTiNとして析出させ、靱性を向上させる。一方、Tiの過剰な添加によりTiNは大きくなり、HICの発生起点となる。したがって、Tiの含有量の上限を0.024%とする。Tiの含有量の好ましい下限は0.005%であり、好ましい上限は0.018%である。

【0040】

Ca: 0.0003~0.02%

CaはHICの発生起点となるMnSの形態を球状に制御し、HICの発生を抑制する。さらに、後述するように、Alとの相乗作用でTiNを小さくする。一方、Caの過剰な添加は、鋼の清浄度を低下させ、かえって耐HIC性を劣化させる。したがって、Caの含有量は、0.0003~0.02%とする。好ましくは、0.002~0.015%とする。

【0041】

sol. Al: 0.01~0.1%

Alは、鋼の脱酸に必要な元素である。さらに、後述するように、Caとの相乗作用でTiNを小さくする。これらの効果を発揮するためにsol. Alの含有量の下限を0.01%とする。一方、Alを過剰に添加すると、鋼の清浄度及び靱性が低下し、かえって耐HIC性が劣化する。そのため、sol. Alの含有量の上限値を0.1%とする。好ましくは、sol. Alの含有量を0.02~0.05%とする。

【0042】

なお、残部はFeで構成されるが、製造過程の種々の要因により不純物が含まれることもあり得る。

【0043】

本実施の形態によるラインパイプ用鋼材はさらに、必要に応じてCu、Niのうち1種



以上を含有する。Cu、Niは耐HIC性を高めるのに有効な元素である。以下、各元素について説明する。

【0044】

Cu: 0.1~0.4%

Cuは硫化水素環境での耐食性を高める。具体的には鋼中に水素が侵入するのを防止する。そのため、HICの発生及び伝搬を抑制する。ただし、過剰に添加すると鋼の溶接性を悪化させる。また、高温で溶融し粒界強度を下げるため、熱間圧延時に割れを発生させやすくする。したがって、Cuの含有量は0.1~0.4%とする。

【0045】

Ni: 0.1~0.3%

NiもCuと同様に耐硫化水素環境での耐食性を高める。また、鋼の強度及び靱性も高める。ただし、過剰に添加しても効果が飽和する。したがって、Niの含有量は0.1~0.3%である。

【0046】

本実施の形態によるラインパイプ用鋼材はさらに、必要に応じてCr、Mo、Nb、V及びBのうちの1種以上を含有する。Cr、Mo、Nb、V及びBは鋼の強度を上げる効果を有する元素である。以下、各元素について具体的に説明する。

【0047】

Cr: 0.01~1.0%

CrはC値の低い鋼の強度を上げるために有効な元素である。ただし、過剰な添加は溶接性及び溶接部の靱性が低下する。したがって、Crの含有量は0.01~1.05%とする。

【0048】

Mo: 0.01~1.0%

Moは強度及び靱性を向上させるのに有効な元素である。ただし、過剰に添加すると、かえって靱性が低下し、溶接性が悪化する。したがって、Moの含有量は0.01~1.0%とする。好ましくは、0.01~0.5%とする。

【0049】

Nb: 0.003~0.1%

V: 0.01~0.3%

Nb及びVはともに鋼を細粒化して靱性を向上させ、また炭化物を析出させることで鋼の強度を向上させる。ただし、過剰に添加すると溶接部の靱性を低下させる。したがって、Nbの含有量は0.003~0.1%、好ましくは0.01~0.03%とし、Vの含有量は0.01~0.3%、好ましくは0.01~0.1%とする。

【0050】

B: 0.0001~0.001%

Bは鋼の焼入性を向上させ、鋼の高強度化に有効である。この効果を得るために、Bの含有量の下限値を0.0001%とする。一方、過剰に添加するとこの効果は飽和するため、Bの含有量の上限値を0.001%とする。

【0051】

2. 製造方法

本実施の形態によるラインパイプ用鋼材の製造方法の1つとして、本発明者らは、鋼中にAl-Ca-Ti系複合介在物を生成させることで、鋼中のTiNを小さくできることを見出した。従来の製造方法では、図3(a)に示すように鋼中に複数のTiNが生成されるが、発明者らが見出した製造方法では、図3(b)に示すように鋼中に微細なAl-Ca-Ti系複合介在物と従来よりも小さいTiNとが生成される。以下、本実施の形態によるラインパイプ用鋼材の製造方法を説明する。

【0052】

本実施の形態によるラインパイプ用鋼材の製造方法では、図4に示すように、溶鋼段階で微細なAl-Ca系酸硫化物を多数生成する。Al-Ca系酸硫化物は溶鋼中への溶解

度が極めて小さく、溶鋼中で微細分散する。

【0053】

続いて、溶鋼を冷却する。このとき図3 (b) に示すようにAl-Ca-Ti系複合介在物及びTiNが生成される。Al-Ca-Ti系複合介在物は、図5に示すように、溶鋼段階で生成されたAl-Ca系酸硫化物と、その表面を覆うTiN (以下、TiN膜と称する) で構成される。すなわち、溶鋼の冷却中にAl-Ca系酸硫化物の表面にTiN膜が生成された結果、Al-Ca系酸硫化物はAl-Ca-Ti系複合介在物になる。このAl-Ca-Ti系複合介在物はほぼ球状で、長径が3 μ m程度である。

【0054】

このように、従来の図3 (a) 中のTiNの一部が、本実施の形態ではTiN膜としてAl-Ca系酸硫化物を覆い、Al-Ca-Ti系複合介在物に含まれる。そのため、図3 (b) に示すように鋼中に析出するTiNは従来よりも小さくなる。

【0055】

以上のようにAl-Ca-Ti系複合介在物を生成することでTiNを小さくするためには、以下の製造条件(A)～(C)を満足すればよい。

【0056】

(A) Al-Ca系酸硫化物中のCaの濃度がAlの濃度と同程度である場合に、Al-Ca-Ti系複合介在物が生成しやすい。よって、Al-Ca系酸硫化物のCaの濃度をAlの濃度と同程度にするために、溶鋼段階でCaを純分で0.1～0.3 kg/ton添加するのが良い。なお、Caの添加は純Caを用いてもよいし、CaSi等のCa合金を用いても良い。また、添加速度、取鍋形状等は問わない。

【0057】

(B) 溶鋼段階で生成される複数のAl-Ca系酸硫化物の各々の組成を平均化するために、溶鋼段階においてスラグ組成を制御するのが好ましい。具体的には、スラグ中のCaO/Al₂O₃重量比を1.2～1.5とするのが良い。

【0058】

(C) casting時の冷却速度は遅い方が好ましく、1500～1000℃間の冷却速度は500℃/分以下とするのが好ましい。Al-Ca系酸硫化物の周辺にTiが拡散し、TiN膜が生成する時間を確保するためである。

【0059】

casting後のラインパイプへの加工工程(圧延工程等)は、従来の加工工程と同じである。すなわち、スラブ等の鋼片を熱間圧延して得られた鋼板を溶接加工してラインパイプ(溶接管)を製造する。又は、鋼塊を分塊圧延等することで得られたビレット、又は連続 casting法により得られたビレットを素材として傾斜ロール穿孔圧延機等により継目無ラインパイプを製造する。

【0060】

なお、上記の製造条件(A)～(C)のいずれかが満たされなくても、他に制御すべき製造条件を追加すれば、鋼中のTiNを30 μ m以下とすることができる。

【0061】

たとえば、Tiの添加量やNの添加量を低減するプロセスや、粗大なTiNを除去するプロセス等の製造条件を追加してもよい。粗大なTiNを除去するプロセスでは、たとえば、タンディッシュヒータ等により溶鋼温度を上昇させて、粗大なTiNを浮上分離する。

【実施例1】

【0062】

組成及び鋼中のTiNの大きさが表2の値である本発明鋼及び比較鋼のラインパイプ(溶接管)を製造し、各鋼材の割れ面積率CAR及び降伏応力YS (Yield Stress)を調査した。


【0063】

【表 2】

		組成（残部Fe及び不可避免の不純物 単位は重量%）													製造条件			YS (ksi)	CAR (%)					
		C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Ti	N	O	Cr	Mo	Nb	V	B	Cu			Ni	Ca添加量 (kg/ton)	スラグ組成 (CaO/Al ₂ O ₃)	冷却速度 (°C/分)	TIN (μm)
本 発 明	NO																							
	1	0.05	0.18	1.23	0.007	0.0031	0.022	0.002	0.015	0.0041	0.0040								0.11	1.2	450	25	66	2.0
	2	0.04	0.20	1.12	0.008	0.0029	0.051	0.007	0.014	0.0043	0.0043								0.21	1.4	250	11	68	0.6
	3	0.05	0.17	1.41	0.007	0.0021	0.015	0.004	0.016	0.0033	0.0034	0.53							0.13	1.3	50	10	81	0.5
	4	0.04	0.25	1.45	0.002	0.0028	0.021	0.005	0.017	0.0028	0.0046		0.31						0.15	1.3	50	15	79	0.0
	5	0.05	0.15	1.28	0.005	0.0011	0.014	0.005	0.013	0.0045	0.0031			0.023					0.16	1.3	150	15	76	0.8
鋼	6	0.04	0.24	1.33	0.007	0.0009	0.022	0.004	0.015	0.0049	0.0038				0.041				0.13	1.3	50	12	81	0.0
	7	0.06	0.27	1.16	0.008	0.0024	0.022	0.005	0.015	0.0035	0.0043	0.61	0.28			0.0003			0.14	1.3	450	18	81	0.5
	8	0.04	0.16	1.39	0.006	0.0031	0.023	0.005	0.015	0.0039	0.0043	0.61	0.28			0.0002			0.15	1.4	50	15	87	0.0
	9	0.05	0.23	1.34	0.005	0.0038	0.024	0.003	0.017	0.0042	0.0041							0.19	0.13	1.3	100	12	66	0.6
	10	0.04	0.22	1.35	0.004	0.0022	0.025	0.004	0.015	0.0041	0.0046						0.3		0.14	1.3	100	18	65	0.7
	11	0.06	0.18	1.28	0.006	0.0026	0.019	0.005	0.013	0.0035	0.0048						0.33	0.21	0.15	1.3	200	15	66	0.3
比 較 鋼	12	0.06	0.19	1.44	0.008	0.0024	0.018	0.006	0.014	0.0036	0.0031	0.51	0.33				0.31	0.21	0.17	1.4	150	17	81	0.9
	A	0.04	0.18	1.03	0.005	0.0018	0.004	0.005	0.013	0.0039	0.0034								0.14	1.3	1000*	48	68	15.3
	B	0.06	0.23	1.24	0.007	0.0030	0.013	0.013	0.015	0.0036	0.0041								0.28	1.6*	250	36	66	7.5
	C	0.03	0.25	1.34	0.007	0.0041	0.009	0.019	0.015	0.0041	0.0038								0.45*	1.7*	250	42	69	11.0
	D	0.05	0.20	1.32	0.005	0.0034	0.034	0.004	0.014	0.0034	0.0035								0.09*	1.3	150	37	66	4.8
	E	0.05	0.22	1.28	0.006	0.0008	0.034	0.005	0.014	0.0031	0.0036								0.13	1.3	700*	32	67	3.4
鋼	F	0.05	0.24	1.24	0.007	0.0007	0.041	0.004	0.016	0.0038	0.0041							0.12	1.1*	150	44	65	10.5	

*は好ましい製造条件範囲外

*は好ましい製造条件範囲外



本発明鋼 1～12 は以下のように製造した。初めに、表 2 中の製造条件（Ca 添加量、スラグ組成、冷却速度）の溶鋼を連続 casting してスラブを製造した。製造したスラブを 1050～1200℃ に加熱後、熱間圧延により 15～20 mm の鋼板とした。さらに鋼板を焼入焼戻処理した後、溶接加工によりラインパイプに製造した。焼入焼戻処理では、850～950℃ に加熱後水冷し、さらに 500℃～700℃ に加熱後放冷した。

【0065】

製造した本発明鋼から厚さ 10 mm、幅 20 mm、長さ 100 mm の試験片をそれぞれ加工し、各試験片中の TiN の大きさを測定した。具体的には、各試験片の表面を樹脂埋表面研磨後、SEM（走査型電子顕微鏡）を用い、100 倍の倍率で試験片ごとに 1 mm² の領域を 5 視野観察した。それぞれの視野で TiN を大きいものから 10 個選択し、選択した TiN の長径を測定し、測定した長径の平均を TiN の大きさとした。

【0066】

本発明鋼 1～12 の TiN の大きさは本発明で規定する 30 μm よりも小さい値となった。

【0067】

比較鋼 A～F は、化学組成は本発明鋼と同様である。しかしながら、製造条件（A）～（C）のいずれかが不適切であるため、TiN の大きさが本発明で規定する 30 μm よりも大きくなった。具体的には、比較鋼 A 及び E は、冷却速度が 500℃/分よりも速く、比較鋼 B 及び F は、CaO/Al₂O₃ 重量比（スラグ組成）が 1.2～1.5 の範囲外であった。比較鋼 D は Ca 添加量が 0.1 kg/ton 未満であった。また、比較鋼 C はスラグ組成及び Ca 添加量の製造条件を満足していなかった。その他の製造工程は本発明鋼 1～12 と同じであった。なお、TiN の大きさの測定方法は本発明鋼の場合と同じである。

【0068】**[耐 HIC 性及び強度の評価試験]**

本発明鋼及び比較鋼から加工した試験片（厚さ 10 mm、幅 20 mm、長さ 100 mm）を用いて HIC 試験を行った。HIC 試験では、1 atm の硫化水素を飽和させた 25℃ の 0.5% 酢酸 + 5% 食塩水中に各試験片を 96 時間浸漬した。試験後の各試験片に発生した HIC の面積を超音波探傷法により測定し、式（1）より割れ面積率 CAR を求めた。なお、式（1）中の試験片の面積は 20 mm × 100 mm とした。

【0069】

また、本発明鋼及び比較鋼の降伏応力 YS を求めた。具体的には、各鋼の肉厚中心部から長手方向に平行部径 6 mm 及び平行部長さ 40 mm の丸棒引張試験片を 2 本作成し、作成した丸棒引張試験片を用いて常温で引張試験を行った。各鋼の降伏応力 YS は、2 本の丸棒引張試験片の降伏応力 YS の平均により求めた。

【0070】**[試験結果]**

本発明鋼 1～12 においては、いずれも割れ面積率 CAR が 3% よりも低くなった。よって、TiN の大きさを 30 μm 以下とすることで、割れ面積率を 3% 未満に抑えられた。

【0071】

一方、比較鋼 A～F では、いずれも割れ面積率 CAR が 3% を超えていた。溶鋼段階での製造条件（A）～（C）のいずれかを満たしていないことに起因して TiN の大きさが 30 μm を超えたため、割れ面積率が大きくなった。

【0072】

また、本発明鋼 1 及び 2 の降伏応力 YS が 65 ksi 程度であるのに対し、Cr, Mo, Nb, V, B を添加した本発明鋼 3～8 の降伏応力 YS は 80 ksi 程度となっており、鋼材の強度が上昇した。

【0073】

さらに、本発明鋼 3～8 の割れ面積率 CAR は 1% 未満となった。すなわち、これらの

元素を添加することで、鋼材の強度は上昇し、かつ、H I C の抑制効果は阻害されなかった。

【0 0 7 4】

さらに、C u , N i を添加した本発明鋼 9 ~ 1 1 でも、割れ面積率 C A R を 1 % 未満に抑制できた。

【0 0 7 5】

本発明鋼 1 2 は C r 及び M o を添加し、さらに C r 及び N i を添加している。これらの元素を添加することで、鋼材の強度は 8 0 k s i 程度に上昇し、かつ、割れ面積率も 1 % 未満に抑制された。

【実施例 2】

【0 0 7 6】

組成及び鋼中の T i N の大きさが表 3 の値である本発明鋼及び比較鋼の継目無ラインパイプを製造し、実施例 1 と同様に、各鋼材の割れ面積率 C A R 及び降伏応力 Y S を調査した。

【0 0 7 7】

【表 3】

	組成 (残部Fe及び不可避の不純物 単位は重量%)																	製造条件			TIN (μm)	YS (ksi)	CAR (%)
																		Ca添加量 (kg/ton)	スラグ組成 (CaO/Al ₂ O ₃)	冷却速度 (°C/分)			
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Ti	N	O	Cr	Mo	Nb	V	B	Cu	Ni						
NO	13	0.05	0.17	1.01	0.008	0.0034	0.091	0.005	0.014	0.0061	0.0034							0.15	1.4	450	27	66	2.5
	14	0.07	0.14	0.99	0.007	0.0031	0.075	0.005	0.015	0.0062	0.0041							0.20	1.5	150	18	65	0.2
	15	0.08	0.22	0.98	0.009	0.0029	0.061	0.003	0.016	0.0059	0.0045							0.13	1.2	100	12	66	0.6
	16	0.09	0.17	1.12	0.007	0.0031	0.042	0.005	0.015	0.0040	0.0038							0.14	1.5	250	10	66	0.0
	17	0.07	0.16	1.43	0.007	0.0021	0.031	0.003	0.017	0.0059	0.0049							0.11	1.2	250	15	66	0.0
	18	0.05	0.15	1.41	0.009	0.0019	0.026	0.002	0.020	0.0041	0.0043	0.41						0.12	1.2	100	12	79	0.0
	19	0.06	0.18	1.44	0.007	0.0024	0.024	0.002	0.016	0.0038	0.0038	0.28						0.11	1.2	220	13	79	0.0
	20	0.04	0.19	1.31	0.011	0.0023	0.023	0.003	0.011	0.0043	0.0041		0.025					0.12	1.2	220	17	76	0.3
	21	0.07	0.16	1.32	0.007	0.0011	0.022	0.002	0.014	0.0044	0.0038			0.06				0.13	1.2	240	15	81	0.3
	22	0.04	0.18	1.30	0.012	0.0022	0.034	0.003	0.015	0.0046	0.0045				0.0003			0.16	1.3	340	19	82	0.5
	23	0.09	0.11	1.29	0.006	0.0023	0.026	0.002	0.013	0.0039	0.0044	0.48	0.31	0.038	0.0002			0.14	1.2	120	16	84	0.4
	24	0.05	0.20	1.33	0.008	0.0015	0.039	0.002	0.015	0.0064	0.0046					0.31		0.13	1.2	120	12	66	0.2
	25	0.08	0.19	1.42	0.005	0.0024	0.025	0.003	0.016	0.0051	0.0039						0.21	0.15	1.3	340	18	65	0.6
	26	0.07	0.18	1.34	0.007	0.0029	0.024	0.003	0.017	0.0062	0.0034					0.28	0.22	0.14	1.2	150	14	66	0.4
	27	0.04	0.23	1.35	0.009	0.0018	0.023	0.003	0.018	0.0062	0.0036	0.51	0.34	0.041		0.31	0.21	0.15	1.3	200	13	85	0.3
G	0.08	0.16	0.97	0.011	0.0029	0.055	0.011	0.015	0.0041	0.0042								0.27	1.6*	250	38	65	4.8
H	0.09	0.22	0.97	0.008	0.0036	0.044	0.012	0.014	0.0051	0.0043								0.45*	1.4	200	45	66	8.0
I	0.08	0.17	0.99	0.007	0.0011	0.061	0.002	0.013	0.0055	0.0041								0.12	1.0*	250	43	66	5.1
J	0.07	0.23	1.02	0.008	0.0014	0.043	0.002	0.015	0.0046	0.0039								0.05*	1.3	150	38	66	3.5
本 発 明																							
鋼																							
比 較 鋼																							

*は好ましい製造条件範囲外

【0078】

本発明鋼13～27は以下のように製造した。初めに、表3中の製造条件で製錬された溶鋼を用いて連続 casting によりビレットを製造した。次にビレットを1200～1250℃に加熱後、傾斜ロール穿孔圧延機により熱間圧延し、継目無ラインパイプに製造した。その後850～950℃に加熱後水冷し、さらに500℃～700℃に加熱後放冷した。

【0079】

各鋼材中のTiNの大きさの測定法と、耐HIC性及び強度の評価試験方法とは実施例1と同じである。

【0080】

なお、本発明鋼13～27のTiNの大きさは、本発明で規定する30μmよりも小さい値となった。

【0081】

比較鋼G～Jは、化学組成は本発明鋼と同様であるが、製造条件(A)～(C)のいずれかが不適切であるため、TiNの大きさが本発明で規定する30μmよりも大きくなった。具体的には、比較鋼G及びIは、CaO/Al₂O₃重量比(スラグ組成)が1.2～1.5の範囲外であった。また、比較鋼H及びJは、Ca添加量が0.1～0.3kg/t onの範囲外であった。その他の製造工程は本発明鋼13～27と同じである。

【0082】

[試験結果]

本発明鋼13～27においては、いずれも割れ面積率CARが3%よりも低くなった。よって、実施例1と同様に、TiNの大きさを30μm以下とすることで、割れ面積率を3%未満に抑えられた。

【0083】

一方、比較鋼G～Jにおいては、溶鋼段階での製造条件(A)～(C)を満たしていないことに起因してTiNの大きさが30μmを超えたため、割れ面積率CARが3%を超えた。

【0084】

また、Cr, Mo, Nb, V, Bを添加した本発明鋼18～23の降伏応力YSは80ksi程度となっており、これらの元素を添加しない本発明鋼13～17よりも鋼材の強度が上昇した。さらに、水素の侵入を抑制する元素であるCu, Niを添加した本発明鋼24～26も、割れ面積率CARを1%未満に抑制できた。本発明鋼27は、Cr, Mo, Nb及びVにより降伏応力YSが85ksiに上昇した。さらに割れ面積率CARも抑制された。

【0085】

以上、本発明の実施の形態を説明したが、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。よって、本発明は上述した実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変形して実施することが可能である。

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明によるラインパイプ用鋼材は、原油や天然ガスを搬送するラインパイプに利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】鋼中のTiNの大きさに対する割れ面積率CARを示す図である。

【図2】本発明の実施の形態によるラインパイプ用鋼材中のTiNの形状を示す概略図である。

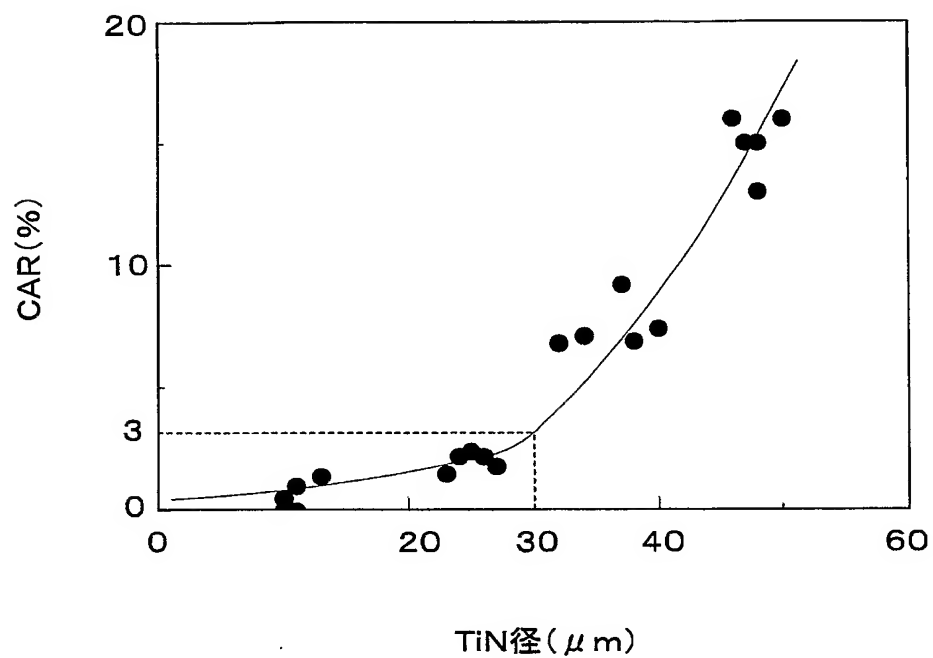
【図3】本発明の実施の形態によるラインパイプ用鋼材中の介在物の形状を示す模式図である。

【図4】本発明の実施の形態によるラインパイプ用鋼材の溶鋼過程での溶鋼中の介在物の形状を示す模式図である。

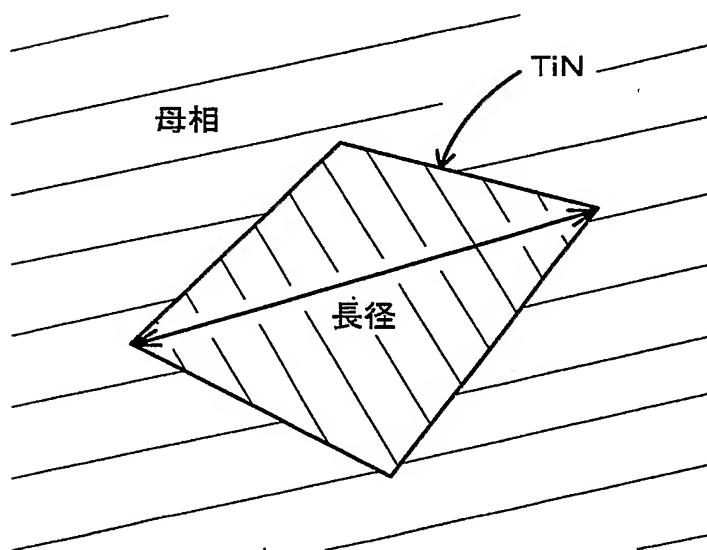


【図 5】 図 3 中の A l - C a - T i 系複合介在物の形状を示す模式図である。

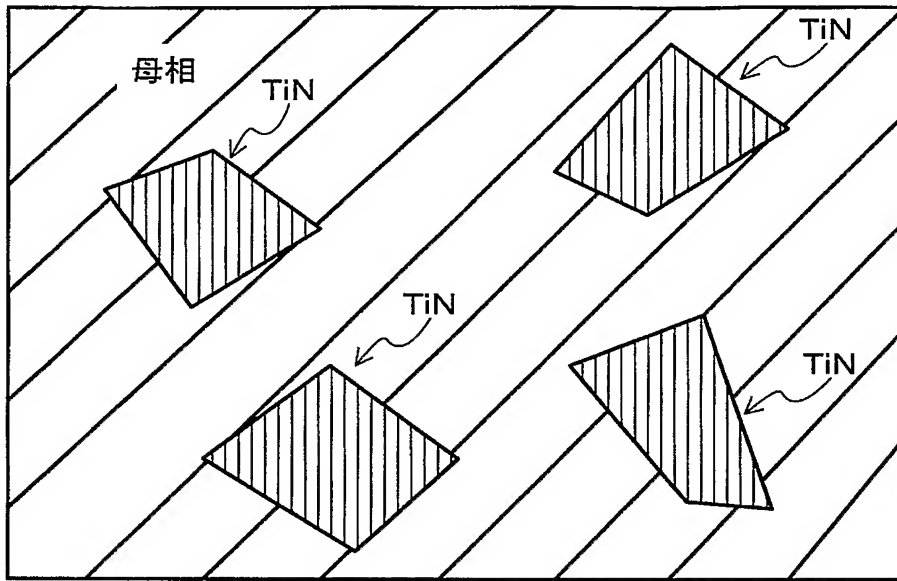
【書類名】 図面
【図 1】



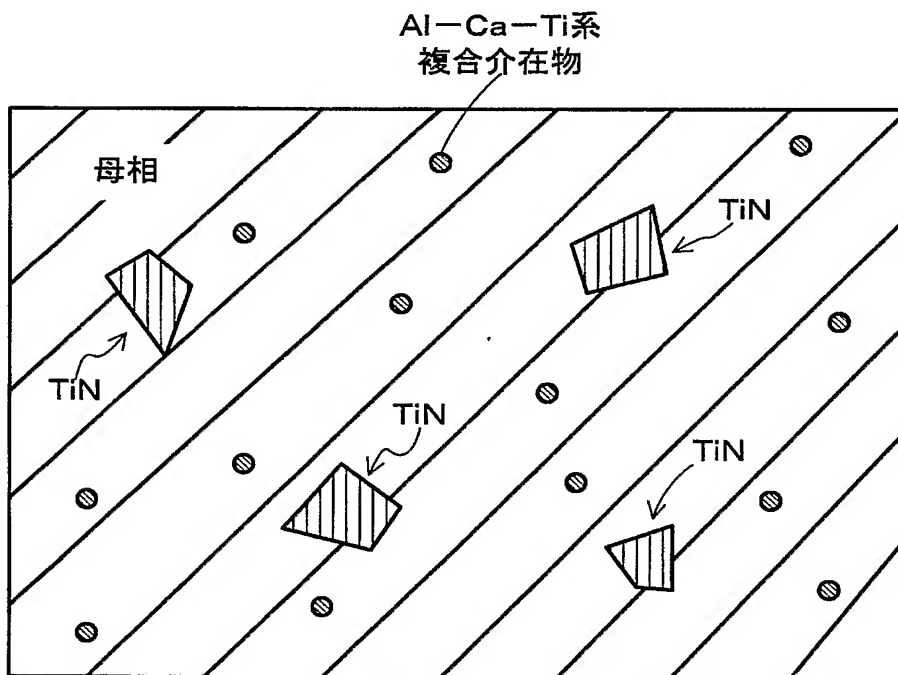
【図 2】



【図 3】



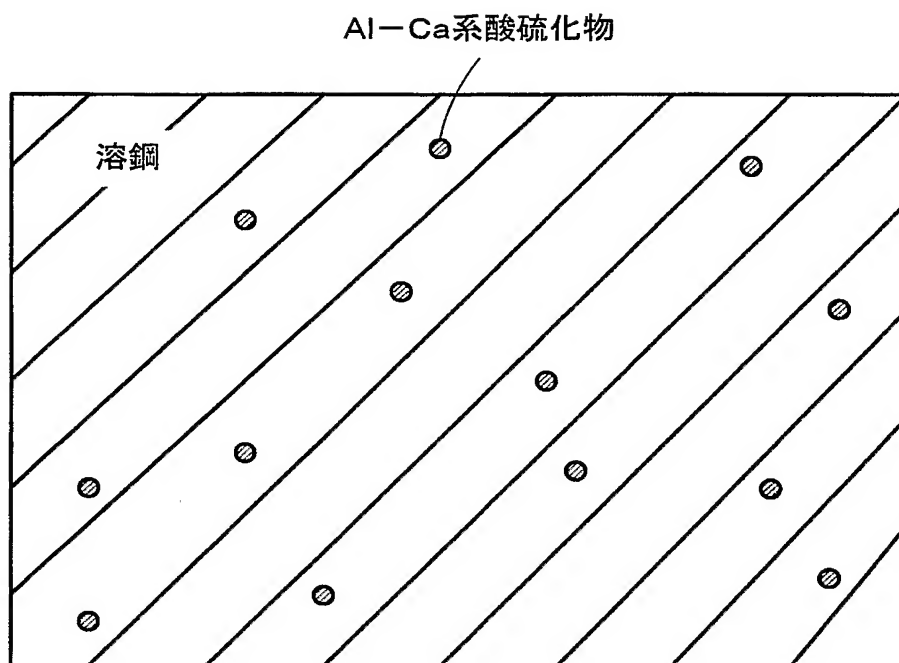
(a)



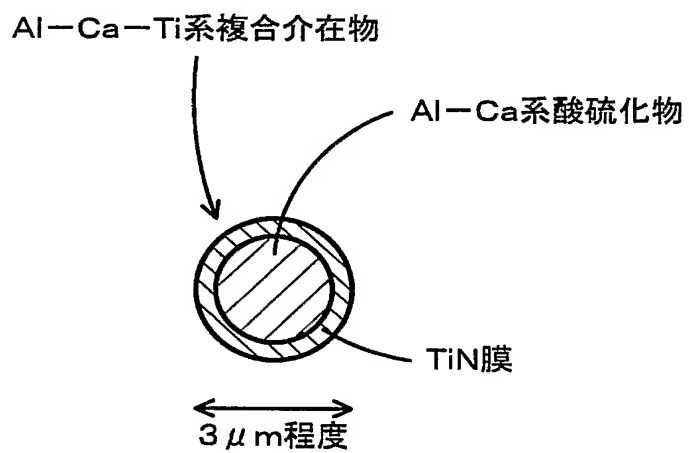
(b)




【図 4】



【図 5】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 割れ面積率を3%以内に抑えることのできる耐HIC性に優れたラインパイプ用鋼材を提供する。

【解決手段】 本発明によるラインパイプ用鋼材は、組成が質量%にて、C：0.03～0.15%、Si：0.05～1.0%、Mn：0.5～1.6%、P：0.015%以下、S：0.004%以下、O：0.01%以下、N：0.007%以下、Sol. Al：0.01～0.1%、Ti：0.024%以下、Ca：0.0003～0.02%を含有し、残部はFe及び不純物からなり、鋼中に介在物として存在するTiNの大きさが30μm以下である。



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 2 8 6 3 5
受付番号	5 0 4 0 0 1 8 4 7 6 6
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 2 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 16 年 2 月 4 日

特願 2 0 0 4 - 0 2 8 6 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 1 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友金属工業株式会社